

ÓZONOS KEZELÉS HATÁSA KEMÉNYÍTŐTARTALMÚ SZENNYVIZEK JELLEMZŐ PARAMÉTEREIRE

EFFECT OF OZONE TREATMENT ON CHARACTERISTIC PARAMETERS OF STARCH CONTAINING WASTE WATERS

LÁSZLÓ Zsuzsanna¹ - TÖRÖK Márta²

¹SZTE SZÉF ÉLELMISZERIPARI MŰVELETEK ÉS KÖRNYEZETTECHNIKA TANSZÉK

²SZTE SZÉF ÉLELMISZERIPARI MŰVELETEK ÉS KÖRNYEZETTECHNIKA TANSZÉK
SZAKDOLGOZATOS HALLGATÓ

ÖSSZEFOGLALÁS

A kísérletek során nem módosított búzakeményítőt 0,1% és 1%-ban tartalmazó modellszennyvizet kezeltünk ózonnal. A modellszennyvíz keményítőkoncentrációja túl magas volt ahhoz, hogy a kémiai oxigénigény értékében számottevő csökkenést érhetünk volna el, azonban kimutatható volt a kisebb, vízdíszítő keményítőláncok megjelenése az oldatban. Az ózonkezelés hatására jelentősen megnőtt a modellszennyvíz biológiai bonthatósága, mind a vízdíszítő, mind a nem módosított keményítő esetében, ami azt mutatja, hogy az ózonos előkezelés alkalmas lehet a biológiai tisztítás hatékonyságának növelésére.

ABSTRACT

Model waste water containing 0,1% and 1% non modified wheat starch were treated with ozone. The starch concentration of the waste water was too high to achieve considerable decrease of chemical oxygen demand, nevertheless the presence of smaller, water soluble starch chain was verifiable after ozonation. The biodegradability of the model waste water was significantly increased, both in the case of water soluble and non modified starch. This shows that the pretreatment with ozone may applicable for increasing the efficiency of biological water treatment.

BEVEZETÉS

Az élelmiszeripari szennyvizek kezelésére elterjedtek azok a gazdaságos biológiai módszerek, amelyekben a természetből ellesztett öntisztulási folyamatokat alkalmazzák eredményesen. Vannak azonban anyagok, amelyeket a mikroorganizmusok alig, vagy egyáltalán nem bontanak le, sőt bizonyos esetekben mérgezik azokat és így veszélyeztetik a biotechnológia hatásosságát.

Ez szükségessé teszi hatékonyabb víztisztítási technológiák kifejlesztését. Ezen technológiák egyike az összefoglalóan *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak* nevezett kémiai eljárás, amelyben fotolízissel, vagy kémiai úton előállított (főleg hidroxil-)gyökök, illetve közvetlenül a szerves szennyezőkből generált gyökök révén indul a lebomlás. A gyakorlatban az ózonnal alapuló eljárások legelterjedtebbek. (1)

A biológiai szennyvíztisztítás során a szennyező anyagokat a mikroorganizmusok anyagcsere folyamataik során oxidálják. A biológiai szennyvíztisztítás korlátja, hogy a mikroorganizmusok számára megfelelő körülmények szükségesek az oxidáció lejátszódásához, megfelelő tápanyagösszetétel, (pl. C:N:P arány, toxikus anyagok jelenlétének hiánya). A biológiai tisztító egyensúlyát felboríthatja a túl nagy tápanyagterhelés is, ami gondot jelent a nagy szervesanyag-tartalmú, (pl. élelmiszeripari) szennyvizek tisztításánál.

A vízszennyező anyagok biológiai oxigénfogyasztása a

$$BOI = BOI_{\max} (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1)$$

egyenlettel írható le, ahol BOI a biológiai oxigénigény ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$), BOI_{\max} az összes biológiailag bontható anyag oxigénigénye (ez sok esetben megegyezik a kémiai oxigénigénnyel (KOI)), k a biológiai oxidáció sebességi együtthatója, t pedig az oxidációra fordított idő.

A szennyvíz biológiai tisztíthatóságának növelésére az egyik lehetőség a kémiai előoxidáció, pl. az ózonos előkezelés. Kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a nagyobb, így a mikroorganizmusok számára nehezen bontható vegyületek biológiai bonthatósága az ózonos kezelés hatására nő. (2., 3.)

Kísérleteink célja volt megvizsgálni, hogy egy nagy molekulákat, pl. keményítőt tartalmazó modellszennyvíz esetében hogyan változnak a szennyvíz jellemző paraméterei: milyen átalakulásokon megy át a keményítő az ózonkezelés hatására, pl. megfigyelhető-e a keményítőláncok töredezése, hogyan változik a szennyvíz zavarossága, illetve kémiai oxigénigénye, illetve változik-e a szerves anyag biológiai bonthatósága.

KÍSÉRLETI RÉSZ

A kísérletek során 500 cm^3 modellszennyvízen ózontartalmú gázt buborékolattunk át. Modellszennyvízként 0,03%, 0,1% és 1% koncentrációjú oldatokat készítettünk nem módosított búzakeményítőből, illetve esetenként módosított, vízdíszítő keményítőből.

Az ózont oxigénből állítottuk elő, korona-kisüléses áramlással ózongenerátorral (OZOMATIC, Modular 4, Németország). Az ózon koncentrációját a generátorból kiáramló gázban folyamatosan mértük UV spektrofotométer (WPA Lightwave, 2000S) áramlással küvetájában. Az ózon koncentrációja az áramló oxigéngázban $7 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ volt, a gáz áramlási sebessége $q_v = 1 \text{ dm}^3/\text{min}$. Az ózongáz moláris abszorpciós együtthatója $2900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $\lambda = 255 \text{ nm}$ -en.

A maradék ózon koncentrációját az oldatokban spektrofotometriásan, az ózon indigókárminnal való reakciója alapján határoztuk meg (4.): $2,5 \text{ cm}^3$ oldathoz 1 cm^3 1 mM indigókármin (20 mM foszforsav-oldatban) oldatot adtunk. Amennyiben szükséges volt, az oldatot centrifugáltuk (10 min, 9600 rpm), majd mértük az oldat fényelnyelését 610 nm-en. Az ózont nem tartalmazó oldat, illetve az ózontartalmú oldat abszorpciós együtthatójának különbsége arányos az oldat ózontartalmával. Kalibráció alapján az indigókármin moláris abszorpciós együtthatója $\lambda = 610 \text{ nm}$ -en $\epsilon = 17600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A módosított és nem módosított keményítő láncösszetételének változását a keményítő jódval képzett komplexek által adott színreakció alapján mértük UV spektrofotométerrel (WPA Lightwave, 2000S). A meghatározás során 1 cm^3 10%-os keményítőoldathoz 1 cm^3 20%-os NaCl oldatot adtunk, majd $0,1 \text{ cm}^3$ I_2 -KI oldatot ($7,5 \text{ g I}_2 + 7,5 \text{ g KI}$ 250 cm^3 -ben). A szín

kialakulása után az oldatot 10 cm^3 -re hígítottuk, majd felvettük az oldat spektrumát. Az 1%-os oldatok esetében a 10 cm^3 oldatot centrifugáltuk (9600 rpm, 10 min), majd a kivált keményítőt 1 cm^3 vízben oldva követtük az előbbi meghatározás menetét. A komplex elnyelési maximumának eltolódása utal a keményítő- (elsősorban az amilóz-) láncok hosszúságára, mivel a rövidebb láncokkal képzett komplex elnyelési maximuma rövidebb hullámhosszúságnál figyelhető meg. (5)

A kémiai oxigénigény mérése kálium-bikromátos módszerrel (Lovibond PC-Checkit KOI-mérő) történt. A keményítő oldható frakciójának vizsgálatához 10 cm^3 oldatot centrifugáltunk (10 min, 9600 rpm), majd az oldat tisztájának, illetve az eredeti oldat kémiai oxigénigényét mértük. Az oldatok zavarosságát laboratóriumi zavarosságmérővel (Hach 2100N) határoztuk meg.

A biológiai oxigénigény mérése egy hat férőhelyes respirometriás elven működő biológiai oxigénigény mérő egység (BOI-OxiDirect) segítségével történt. Az oxidációhoz 50 ml csapvizben 1 órán keresztül aktiváltunk 1 kapszula BOI mérésekhez adaptált dehidratált mikroorganizmus-készítményt (BOI seed, Cole-Parmer, USA), majd a szuszpenziót centrifugáltuk (3 min, 300 rpm). A mérések során a mikrobaszuszpenzió koncentrációja a modellszennyvízben 3,5% volt. A biológiai oxidáció megfelelő tápanyagtartalmának biztosítására a BOI mérések során a modellszennyvízben $0,1 \text{ mM NH}_4\text{NO}_3$, illetve $0,027 \text{ mM P}_2\text{O}_5$ koncentrációt állítottunk be. A biológiai oxidáció sebességi együtthatóját (k) a Microsoft Excel Solver programjával határoztuk meg a mérési eredményekre illesztett modell sebességi állandójának becslésével.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEŚÜK

A keményítő átalakulásának vizsgálata

1 g/dm^3 , illetve 10 g/dm^3 koncentrációjú nem módosított keményítőt tartalmazó modellszennyvizet kezeltünk ózonnal. Az oldat zavarosságát, a szuszpenzió, illetve a vízben oldódó anyagok kémiai oxigénigényének változását, illetve az oldat ózonkoncentrációját mértük a kezelés kezdetén és végén. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze:

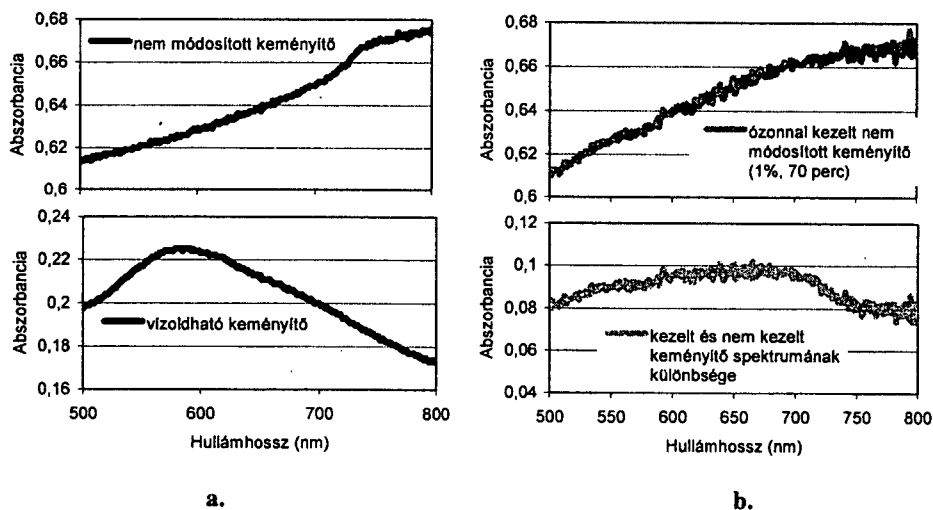
1. táblázat A nem módosított búzakeményítőt tartalmazó modellszennyvíz néhány jellemző paramétere 70 perc ózonkezelés után

$C_{\text{keményítő}}$ (mg/l)	Zavarosság (NTU)		KOI _{szuszpenzió} (mg O ₂ /dm ³)		KOI _{oldott anyag} (mg O ₂ /dm ³)		Elméleti Oxigén- Igény (mg O ₂ /l)	C _{ózon} (mol/dm ³)
	t=0	t=70 min	t=0	t=70 min	t=0	t=70 min		
1	269	224	1027	1060	28	75	1066	$4,43 \times 10^{-6}$
10	2710	2440	10200	10280	200	428	10660	$3,81 \times 10^{-6}$

Az eredmények azt mutatják, hogy az alkalmazott ózonneménység nem volt elegendő a keményítő teljes lebontására. Az oldatok zavarossága ugyan kismértékben csökken (az 1 g/dm^3 koncentrációjú szuszpenzió esetében 16,7%-kal, míg a 10 g/dm^3 koncentrációjú oldat esetében mintegy 10%-kal), ami azt mutatja, hogy a zavarosságot okozó nem oldódó anyagok egy része oldatba kerül. Ugyanakkor a kémiai oxigénigény meglepő módon növekszik. Ennek magyarázata lehet, hogy a 120°C -on történő 2 órás feltárás nem volt elegendő az összes keményítő oxidációjára, míg az ózonkezelés könnyebben oxidálhatóvá

tette az esetleg nem oldódó keményítőszemcséket is. A feltevést alátámasztja, hogy a mért kémiai oxigénigény minden esetben kevesebb, mint az elméletileg várható oxigénfogyás.

Feltűnő, hogy a szilárd keményítőszemcséktől elválasztott, csak az oldható anyagokat tartalmazó oldat kémiai oxigénigénye nőtt a kezelés során, ami azt mutatja, hogy a korábban oldhatatlan keményítőláncok oxidációja során vízben oldódó, kisebb láncok keletkeznek. Mivel a keményítőláncok láncösszúsága összefüggésben van a jóddal alkotott komplexük színével, a keményítőláncok degradációjának igazolására felvettük a jóddal alkotott komplexeik spektrumát. (1. ábra)



1. ábra. a. Vízoldható, illetve nem módosított keményítő jóddal alkotott komplexének spektruma; b. Ózonnal kezelt nem módosított keményítő jóddal alkotott komplexének spektruma, illetve a kezelt és a nem kezelt keményítő spektrumának különbsége

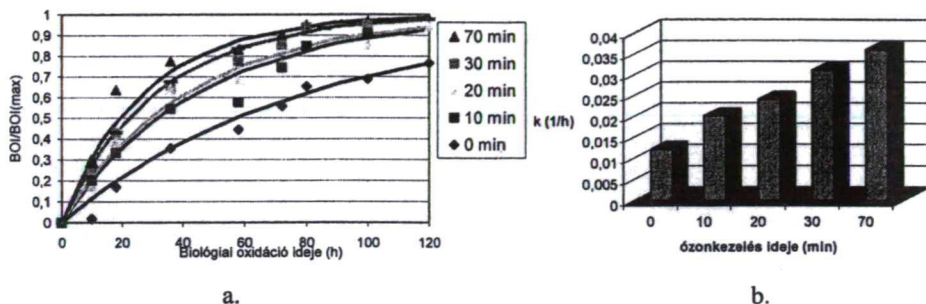
A vízoldható és a nem módosított keményítő színében jelentős eltérés figyelhető meg (1.a. ábra) – a kisebb, vízoldható molekulákat nagyobb arányban tartalmazó módosított keményítő spektrumának jellegzetes elnyelési maximuma van 590 nm-nél, míg a nem módosított keményítő esetében maximumról nem beszélhetünk, az elnyelés 800 nm-ig nő a hullámhosszúsággal. Az ózonkezelés hatására változik a spektrum alakja (1.b. ábra). Az ózonkezelés során keletkező anyagok spektrumának megjelenítéséhez kivontuk az ózonnal kezelt keményítő spektrumából a kezeletlen minta spektrumát. A különbség spektrum alakja is jellegzetes, elnyelési maximuma 650-700 nm körül van. Ez azt mutatja, hogy az ózonkezelés során megjelennek az oldatban rövidebb láncossúságú keményítőmolekulák, amelyek jóddal szintén alkotnak komplexet, ezek elnyelési maximuma azonban rövidebb hullámhosszúságoknál mérhető.

A keményítő biológiai bonthatóságának vizsgálata

Az 1%-os nem módosított búzakeményítő szuszpenzió ózonos kezelése során az oldatból időközönként mintát vettünk, és megfelelő hígítás után mértük a keményítőoldatok biológiai oxigénfogyasztását. Az elfogyasztott oxigén és a maximális oxigénigény arányának alakulása a biológiai oxidáció idejének függvényében a 2. a. ábrán látható. A mérési pontokra illesztve a

$$BOI = BOI_{\max} (1 - e^{-k \cdot t})$$

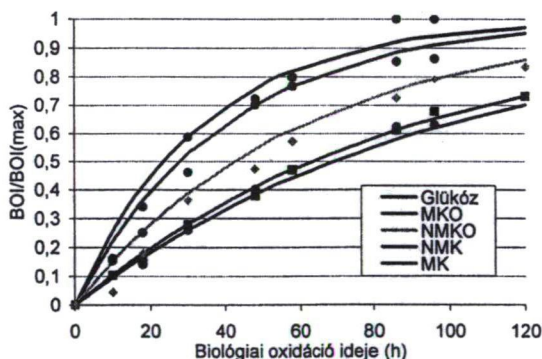
függvényt, k értékét becsültük. A 2.b. ábra mutatja a különböző ideig kezelt oldatokban kapott k értékeket. A számított k alapján illesztett függvényeket az ábrán folytonos vonallal jelöltük. Az eredmények azt mutatják, hogy az ózonkezelés időtartamának növekedésével egyre gyorsabban tudták a mikroorganizmusok feldolgozni a keményítőt, vagyis az egyre jobb tápanyaggá bomlott le.



2. ábra. a. A biológiai oxigénfogyasztás alakulása különböző ideig ózonkezelt 1%-os keményítősuszpenziókban ($BOI_{max}=106$ mg/l) b. Az oxidáció sebességi együtthatójának változása az ózonkezelés időtartamának függvényében

Egy másik kísérletsorozatban a módosított és nem módosított keményítő, illetve egy nagyon jó tápanyag, a glükóz bonthatóságát hasonlítottuk össze (3. ábra). A biológiai oxidációs együttható értékét az előbbihez hasonlóan becsültük, az 5 nap alatt elért degradációs fokot (BD_5) pedig a következő képlettel számítottuk: $BD_5=BOI_5/BOI_{max}$. (2. táblázat)

Az eredmények azt mutatták, hogy a vízdoldható és a nem vízdoldható keményítő bonthatósága gyakorlatilag megegyezik. Az ózonkezelés hatására mindkét típusú keményítő bonthatósága megnő, azonban nem egyforma mértékben: az ózonnal kezelt vízdoldható keményítő bonthatósága megközelíti a glükóz bonthatóságát, míg a nem módosított keményítő esetében nem figyelhetünk meg ekkora növekedést.



3. ábra. A biológiai oxigénfogyasztás alakulása 300 mg/l koncentrációjú glükóz, kezeletlen módosított keményítő (MK), kezeletlen nem módosított keményítő (NMK), illetve 20 percig ózonnal kezelt módosított (MKO) és nem módosított keményítő (NMKO) oldatokban. (A BOI mérés során az oldat mikrobaszuszpenzió koncentrációja: 1,28%)

2. táblázat A biológiai oxidációs sebességi együttható (k) és a biológiai bonthatóság (BD_5) alakulása különböző anyagok esetében

	k (1/h)	BD_5 (%)
Glükóz	0,03	0,63
Nem módosított keményítő	0,01	0,38
Ózonkezelt nem módosított keményítő	0,016	0,48
Módosított keményítő	0,01	0,36
Ózonkezelt módosított keményítő	0,025	0,59

Ezen eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a biológiai bonthatóság növeléséhez nem elegendő, hogy a keményítőláncok kisebb láncokká töredezzenek, hanem feltehetően sokkal fontosabb, hogy kicsi, mono- vagy oligomer szénhidrát egységek váljanak szabaddá, amelyek könnyen felvehető tápanyagot jelentenek a mikroorganizmusok számára. Természetesen az eleve rövidebb láncokból álló módosított keményítőből könnyebben hasadnak le kisebb egységek, ami magyarázza a gyorsabb bonthatóságát, míg a nem módosított keményítő esetében az ózon egy része a vízzeloldható egységekig történő lebontásra fordítódik.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az élelmiszeripari szennyvizek tisztítására alkalmazott, az esetek többségében jól működő biológiai eljárások hatékonyságát ronthatja a biológiailag nehezen lebontható anyagok jelenléte. Kísérleteink során azt vizsgáltuk, egy egyszerű, pl. keményítőtartalmú modellszennyvíz esetében a tisztítás hatásfoka növelhető-e ózonos előkezeléssel.

Az ózonkezelés hatására a hosszú, nehezen oldható keményítőláncok kisebb molekulákra bomlanak, amit bizonyít az oldható frakció szerves anyag tartalmának növekedése, illetve a kisebb lánc hosszúságú keményítőmolekulák megjelenése a kezelt oldatban.

Az ózonnal kezelt modellszennyvizek biológiai bonthatósága is növekedett, hiszen a kisebb szénhidrát egységek könnyebben felvehető tápanyagot jelentenek a mikroorganizmusok számára.

Mivel az ózonos előkezelés megfelelő módszernek bizonyult a nagy molekulákat tartalmazó modellszennyvíz biológiai bonthatóságának növelésére, feltehető, hogy más, nehezen kezelhető szennyvizek (pl. tejipari szennyvizek) biológiai tisztítását is hatékonyabbá teheti.

IRODALOM

1. Dombi, A., Ilisz, I. (2000): Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, *A kémia újabb eredményei* 86..
2. Beltrán, F.J., Garcia-Araya, J.F., Alvarez, P. (1997): Impact of Chemical Oxidation On Biological Treatment Of a Primary Municipal Wastewater 1-2. *Ozone Science and Engineering*, 19. 495-512. 513-526.
3. Benitez, J.F., Acero, J.L., Garcia, J., Leal, A.I. (2003): Purification of cork processing waste waters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential application, *Water Research* 37 4081-4090.
4. Chiou, C.F., Marianas, B.J., Adams, J.O. (1994): „Modified Indigo Method for Gaseous and Aqueous Ozona Analysis”, *Ozone Science & Engineering*, 17 pp.329-344.
5. Gasztonyi K. (1992): Az élelmiszerkémia alapjai, *Mezőgazda Kiadó*.